

麦秸强化石油烃污染耕地水浸洗盐过程及场地试验

张坤¹, 苗长春², 徐圆圆³, 花秀夫¹, 韩慧龙¹, 杨健民⁴, 任世明¹, 张鸿⁴, 黄振栋⁴, 金文标², 刘永民³, 王君¹, 刘铮^{1*}

(1. 清华大学化学工程系, 北京 100084; 2. 哈尔滨工业大学深圳研究生院, 深圳 518055; 3. 辽宁石油化工大学化学工程系, 抚顺 113001; 4. 中国石油化工股份有限公司中原油田分公司采油五厂, 濮阳 457001)

摘要: 针对油田产出水导致的含油盐污染耕地的生物强化修复, 提出在土壤耕作层和主体层间填埋麦秸以强化水浸洗盐和抑制毛细返盐。结果表明, 土壤中石油烃的浓度高于 1.5% (质量分数) 时会导致其疏水性增高而使得水浸润困难。添加 5% (质量分数) 麦秸可使含油 3.3% (质量分数) 的盐污染土壤脱盐率从 3% 提高到 25%, 并可抑制毛细返盐。在中原油田实施了 6 400 m² 的现场实验, 在耕作层 (距地表 25 cm) 构建麦秸层, 采用井水以及雨水进行洗盐, 50 d 后耕作层土壤电导率达到正常耕地水平的面积比例由 17% 提高到 80%, Na⁺ 和 Cl⁻ 浓度分别从 1 642.5 mg·kg⁻¹ 和 1 301.2 mg·kg⁻¹ 下降到 499.3 mg·kg⁻¹ 和 433.8 mg·kg⁻¹。修复地块的小麦产量达正常耕地的 72%, 而对比地块仅为 12%。说明添加麦秸可强化油盐混合污染耕地的水浸洗盐并抑制“毛细返盐”。该方法操作便捷易行, 在油盐混合污染耕地修复中具有很好的应用前景。

关键词: 盐污染; 石油; 治理; 水浸洗盐; 麦秸

中图分类号: X53 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2009)01-0231-06

Process Fundamentals and Field Demonstration of Wheat Straw Enhanced Salt Leaching of Petroleum Contaminated Farmland

ZHANG Kun¹, MIAO Chang-chun², XU Yuan-yuan³, HUA Xiu-fu¹, HAN Hui-long¹, YANG Jian-min⁴, REN Shi-ming¹, ZHANG Hong⁴, HUANG Zhen-dong⁴, JIN Wen-biao², LIU Yong-min³, WANG Jun¹, LIU Zheng¹

(1. Department of Chemical Engineering, Tsinghua University, Beijing 100084, China; 2. Research Institute in Shenzhen, Harbin Institute of Technology, Shenzhen 518055, China; 3. Department of Chemical Engineering, Liaoning Shihua University, Fushun 113001, China; 4. The 5th Oil Production Factory, Zhongyuan Oilfield Company, China Petroleum & Chemical Corporation, Puyang 457001, China)

Abstract: A new remediation method for petroleum-salt contaminated soil was proposed, in which wheat straw was applied to enhance salt leaching and meanwhile block salt upmovement along the soil capillary. It was shown that the existence of petroleum increased the surface hydrophobicity of soil and thus hindered the leaching process once the oil content was above 1.5% (mass fraction). The application of 5% (mass fraction) wheat straw into the soil increased the efficiency of salt leaching from 3% to 25%. The effectiveness of wheat straw layer in inhibiting the salt upmovement along the soil capillary was also proven. Field test of this method was carried out in an area of 6 400 m², in which wheat straw layer of 5 cm was distributed in the depth of 25 cm. After 50 days, 80% of the testing area showed a normal soil electronic conductivity (soil EC < 5 mS·cm⁻¹) in contrast to 17% before leaching process. The concentrations of Na⁺ and Cl⁻ were decreased from 1 642.5 mg·kg⁻¹ and 1 301.2 mg·kg⁻¹ to 499.3 mg·kg⁻¹ and 433.8 mg·kg⁻¹, respectively. The remediated land upon the implementation of wheat straw gave a 72% of the regular wheat production obtained from the normal farmland, while the control land without wheat straw gave 12%. These results demonstrated the effectiveness and the high potential of using wheat straw for the salt leaching in remediation of petroleum-salt contaminated soil.

Key words: salt contamination; petroleum; remediation; salt leaching; wheat straw

在原油的采集和输送过程中的不当操作和泄漏事故等会导致耕地被油-盐混合污染, 其中盐污染多由采出水所致, 其盐含量高, 危害范围广, 会导致作物减产或绝产^[1-5]。水浸洗盐是一种常用的盐污染土壤改良方法^[6-8], 但对于油-盐混合污染耕地而言, 油的存在增大了土壤颗粒表面憎水性而导致水浸润困难^[9, 10]。此外, “毛细返盐”现象的普遍存在也会导致洗盐效率下降。有学者尝试在土壤耕作层和主体层之间构建疏松层以切断二者之间的毛细管联系来抑制“毛细返盐”^[11-14]。针对中原油田油-盐混

合污染耕地情况, 本研究组提出在污染耕地耕作层和主体层之间构建麦秸层以强化洗盐, 并将该方法与真菌-细菌协同降解石油烃的方法^[15, 16]结合, 提高油-盐混合污染土壤的修复效率。

收稿日期: 2008-01-07; 修订日期: 2008-03-31

基金项目: 中国石油化工股份有限公司科学技术研究开发项目 (306038)

作者简介: 张坤(1980~), 男, 博士研究生, 主要研究方向为石油污染土壤的生物强化修复, E-mail: zhangkun03@mails.tsinghua.edu.cn

* 通讯联系人, E-mail: liuzheng@mail.tsinghua.edu.cn

本研究主要考察了麦秸对于强化油-盐混合污染耕地中的水浸洗盐和抑制毛细返盐的效果,在中原油田开展了面积为6 400 m²的现场试验,并在修复结束后种植小麦以考察修复耕地的种植能力.

1 材料与方法

1.1 材料

实验所用土壤采自中原油田正常耕地,土壤破碎后过2 mm筛备用;麦秸取自河南濮阳市小麦脱粒后的麦秸.

1.2 不同含油盐污染土壤样品的制备

一定浓度的NaCl溶液与溶有一定量石油的石油醚溶液与土壤混合均匀,置于通风橱中干燥,制备含不同石油烃浓度的盐污染土壤,保存备用.土壤中盐含量约为0.5%(质量分数).

1.3 土壤电导率及疏水性测定

实验室中土壤电导率的精密测量采用DDS-307电导率仪测量,土壤样品60℃下干燥12 h后,按水土比1:10加入去离子水,加入玻璃珠150 r/min振荡30 min,测量电导率.

土壤疏水性的检测采用水滴穿透时间(WDPT)或乙醇比(EP)来表示,当WDPT>3 600 s时,采用EP值表征土壤疏水性.WDPT和EP越大代表土壤疏水性越强.两者的检测方法见文献[17, 18].

1.4 水浸洗盐实验

水浸脱盐率采用下述方法测定:取10 g待测土样,利用30 mL去离子水浸泡30 min后,抽滤去掉其中的水分.土壤样品同1.3方法测电导率EC_w,利用式(1)计算得出脱盐率.

$$\text{脱盐率} = \left(1 - \frac{EC_w}{EC_i}\right) \times 100\%$$

(1)

式中,EC_i为起始土壤电导率.

采用高6 cm,直径3 cm的PVC管制作的土柱考察土壤脱盐动力学,柱中装4 g土壤,淋洗水流速25 mL·h⁻¹冲洗土柱中的土壤样品.利用试管接淋出液,每4 mL测量1次淋出液的电导率(EC),绘制水浸洗盐的盐洗脱曲线.

1.5 土柱实验

采用高40 cm、直径8 cm、厚0.5 cm的有机玻璃柱,柱中土壤高度25 cm,其下为由4 cm长麦秸段构成的5 cm高麦秸层,柱底部通过U型管与0.6%(质量分数,电导率22 mS·cm⁻¹)的NaCl溶液连通.实验时平均温度在30℃,相对湿度范围15%~25%.实验开始后定时取表层土测土壤电导率.

1.6 场地试验

场地实验位于中原油田,污染由1988年管道穿孔事故所致,已弃耕18 a.试验地块面积为6 400 m²(80 m×80 m),对照地块面积400 m².污染场地油含量为0.5%~1.0%(质量分数).该地区年均降水量为500~600 mm,年均蒸发量约为1 200 mm,毛细返盐现象严重,地表呈现明显盐渍.

按照体积比(浅层土0~25 cm)25%铺撒麦秸,然后通过机械翻耕(深度25 cm)和旋耕平整场地,按300 kg·hm⁻²施加CaSO₄,利用井水和降雨洗盐,水的特性及水量见表1.

表1 水浸洗盐所用水的特性

Table 1 Summary of water characteristics applied in salt leaching

in field experiment			
用水	电导率 /mS·cm ⁻¹	pH	水量(约) /mm
井水	0.028	7.2	60
雨水 ¹⁾	0.062	6.0	220

1)7月28日~9月1日

修复结束后种植小麦,施加氮肥(750 kg·hm⁻²)、磷肥(450 kg·hm⁻²)以及有机肥(3 800 kg·hm⁻²)作为底肥,以使修复地块土壤中各主要营养元素的含量与周围正常耕地相当.采用当地麦种“百农-64”,播种量为180 kg·hm⁻².

对照地块不含麦秸层,其他操作同修复地块.

1.7 场地实验土壤分析

场地试验土壤电导率的原位测量采用HH2三参数仪(DELTA Devices, CAMBRIDGE-ENGLAND),测量点按照4 m×4 m分布.

场地内采用“S”形采样,修复土壤11个采样点,对照地块4个采样点.土壤样品采样深度为0~25 cm,土壤充分混匀后取样品150 g,每个取样点取3个平行样,检测土壤样品中的各种离子浓度.

场地小麦的出苗率为每m²实际出苗数与理论出苗数的比值.小麦产量按照文献[16]方法测量.

2 结果与讨论

2.1 石油烃含量对水浸洗盐效率的影响

首先考察了石油烃含量对盐污染土壤脱盐率及土壤疏水性的影响,结果如图1所示.

由图1可知,当土壤中的石油烃质量分数低于1.5%时,土壤脱盐率可稳定在80%以上,此后脱盐率则随石油烃浓度升高而迅速下降,当石油烃质量分数高于3.0%时,脱盐率接近0.土壤疏水性测定

结果显示:当土壤中的石油烃质量分数高于 1.5% 时,土壤疏水性也迅速升高,提示此时土壤颗粒表面可能已经被油膜完全包覆.这种情况下,水将无法渗入土壤颗粒内部而将其中的盐离子洗出,故导致脱盐率降低.

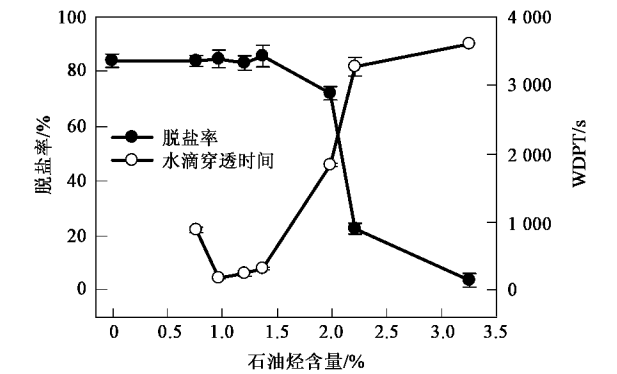


图 1 石油烃含量对土壤脱盐率及土壤疏水性的影响
Fig.1 Effects of petroleum content on the desalination ratio and soil hydrophobicity

2.2 石油烃含量对水浸洗盐速率的影响

图 2 显示了小型土柱实验中石油烃对盐洗脱曲线的影响.从中可知,不含油的盐污染土壤的盐洗脱曲线峰形尖锐而对称,而含有 3.3% (质量分数) 石油烃的污染土壤的盐洗脱曲线峰形扁平且拖尾严重,达到相同洗脱效果所耗费的水量为不含油情形下的 3 倍,表明土壤中石油烃污染物的存在导致洗盐速率降低且耗水量上升.

2.3 添加麦秸对水浸洗盐的影响

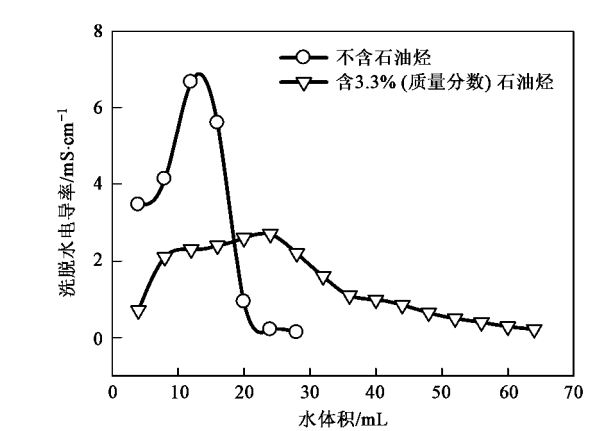
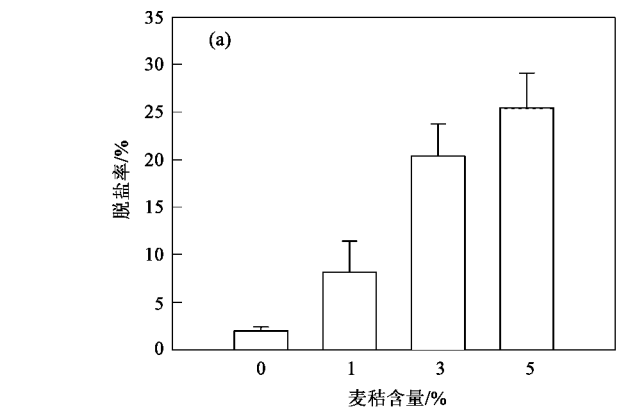


图 2 石油烃浓度对盐碱污染土壤脱盐动力学的影响
Fig.2 Effect of petroleum on desalination kinetics of contaminated soil

考察了不同麦秸添加量对脱盐率的影响, 10 g 含油盐土与麦秸混合, 含水 40% (质量分数) 室温静置 4 d 后, 加入 30 mL 水浸泡 2 h 测量土壤脱盐率, 结果如图 3(a) 所示. 随着麦秸含量的增加, 脱盐率也相应提高. 当麦秸含量达到 5% 时, 脱盐率达到 25%. 图 3(b) 显示麦秸添加对高含油 (3.3%, 质量分数) 盐污染土壤疏水性的影响. 麦秸与土壤混匀, 含水量 40% 下保持 4 d 后, 测量土壤的 EP 值. 如图 3 所示, 随着麦秸添加量的提高, 土壤的 EP 值由 71 下降到 55. 说明麦秸的加入有可能通过吸附作用^[19-21]破坏土壤颗粒表面的油膜, 降低了土壤疏水性从而增加洗脱水进入土壤颗粒内部浸出盐离子的可能. 同时麦秸可以提高土壤孔隙率, 使洗脱水与土壤颗粒的接触更加充分也可能是其促进水浸洗盐的另一个原因.

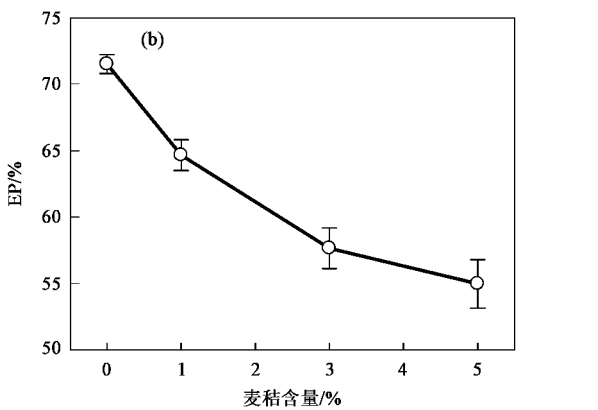


图 3 麦秸对含油 (3.3%, 质量分数) 盐污染土壤脱盐率及土壤疏水性的影响
Fig.3 Effects of wheat straw on desalination ratio and soil hydrophobicity of salt-contaminated soil containing petroleum (3.3%, mass fraction)

2.4 麦秸层对返盐的抑制作用

在大土柱中研究了麦秸层对返盐的影响, 分别

测定在深 25 cm 处覆盖 5 cm 麦秸层的土柱与无麦秸层的对照土柱的表面土壤电导率随时间的变化, 结

果如图 4 所示.土柱中土壤为中原油田采集的正常耕地土壤.

由图 4 可知,含麦秸层的土柱的表层土电导率几乎不变,而对照土柱表层土电导率在 30 d 内则由 0.23 mS·cm⁻¹ 上升到 0.64 mS·cm⁻¹. 这一结果表明麦秸层对毛细返盐具有很好的抑制作用. 乔海龙等^[14] 采用玉米秸秆填埋也得到类似的结果.

综上所述,添加麦秸可以促进高含油盐污染土壤的离子浸出速率提高水浸洗盐效率;同时疏松麦秸层的存在可以有效切断土壤中形成的毛细管,抑制返盐.

2.5 场地试验

现场实验自 2006 年 7 月 22 日~2006 年 9 月 11 日,治理时间为 50 d,期间用井水洗盐 1 次,其余利用自然降雨进行.图 5 所示为修复地块和对照地块

水浸洗盐前后的表层土壤电导率分布.如图 5(a)、

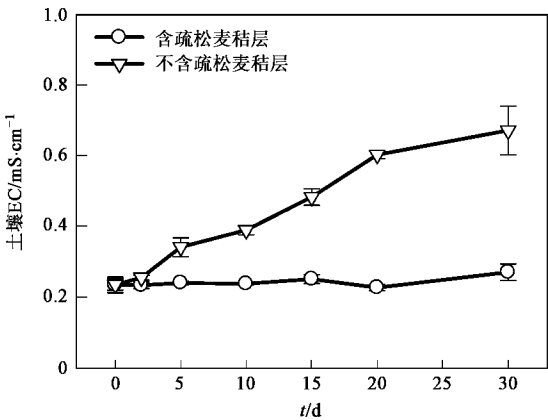


图 4 实验室土柱实验麦秸层抑制返盐实验
Fig.4 Inhibition effect of coarse wheat straw layer on the salts upmovement in soil column

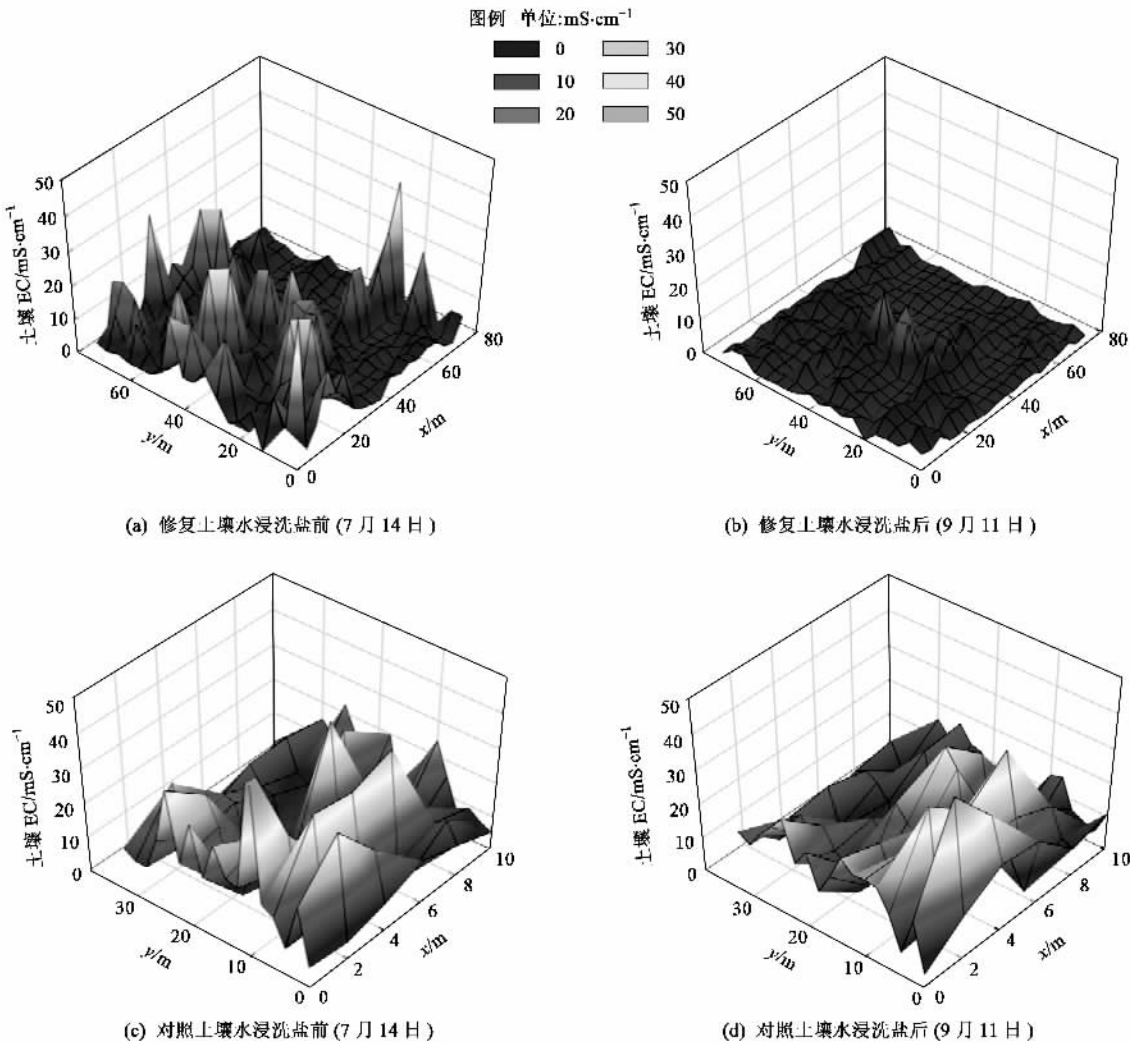


图 5 水浸洗盐前后修复地块和空白对照地块土壤电导率分布
Fig.5 Soil EC map before and after the salt leaching

5(b)所示,修复地块土壤电导率在治理后下降明显,除泥浆池区域,均下降到 $10\text{ mS}\cdot\text{cm}^{-1}$ 以下;而对照地块的土壤电导率变化不明显[图 5(c)和图 5(d)],大部分区域的土壤电导率依然高于 $10\text{ mS}\cdot\text{cm}^{-1}$. 其电导率最高的区域仅下降 20%,而修复地块的电导率最高区域下降达到 85%.

表 2 所示为修复地块水浸洗盐前后在不同的土壤电导率范围内的面积分布. 水浸洗盐后,修复地块土壤电导率均下降到 $20\text{ mS}\cdot\text{cm}^{-1}$ 以下. 在 $10\sim 20\text{ mS}\cdot\text{cm}^{-1}$ 范围内,水浸洗盐前面积为 30%,水浸洗盐后下降到 3%. 约 80% 的区域表层土壤电导率下降到 $5\text{ mS}\cdot\text{cm}^{-1}$ 以下,达到正常耕地土壤电导率水平,而水浸洗盐前仅有 17% 的区域土壤电导率低于 $5\text{ mS}\cdot\text{cm}^{-1}$.

图 6 所示的是修复地块水浸洗盐后土壤电导率随深度(0~30 cm)的变化曲线. 除泥浆池(采样点 4)

表 2 修复地块水浸洗盐前后不同电导率范围内的面积百分比

Table 2 Area percent of soil in different range of soil EC before and after the reclamation treatments		
土壤电导率 / $\text{mS}\cdot\text{cm}^{-1}$	修复前占总面积 百分比/%	修复后占总面积 百分比/%
0~5(正常耕地)	17	80
5~10	28	17
10~20	30	3
20~30	19	0
30~40	5	0
>40	1	0

表 3 水浸洗盐前后土壤样品中全盐、各种离子的浓度/ $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$

Table 3 Mean concentrations of salt and ions of soil samples collected before and after reclamation treatments/ $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$					
盐离子	正常耕地	修复前		修复后	
		对照地块	修复地块	对照地块	修复地块
全盐	900	4 800	4 300	4 200	1 600
可溶 Na^+	75.8	1 883.1	1 642.5	1 582.2	499.3
可溶 K^+	262.0	85.0	103.8	57.3	39.7
可溶 Cl^-	35.5	1 624.0	1 301.2	1 427.8	433.8
可溶 HCO_3^-	226.0	345.9	300.2	285.5	18.0
可溶 SO_4^{2-}	148.0	501.5	490.8	482.0	165.6

2.6 小麦种植

水浸洗盐后期即加入微生物修复剂^[15, 16, 22]对土壤中石油烃进行生物降解,待场地石油烃含量均降低至 0.3%(质量分数)以下后,播种小麦考察修复土壤的种植能力,结果如表 4 所示.

由表 4 可知,修复地块的发芽率达到 87%,接近正常耕地(91%),而空白地块的发芽率仅为 26%. 在现场观察到,在盐度高于 $20\text{ mS}\cdot\text{cm}^{-1}$ 的区域未见小麦发芽. 修复地块和对照地块的小麦产量分

外,土壤电导率在 0~30 cm 均低于 $10\text{ mS}\cdot\text{cm}^{-1}$. 泥浆池区域随土壤深度的变化,土壤电导率明显上升,在 30 cm 处,土壤电导率已经达到 $48\text{ mS}\cdot\text{cm}^{-1}$. 泥浆池区域深层土壤较高的含盐量有可能是导致水浸洗盐效率较低的主要原因.

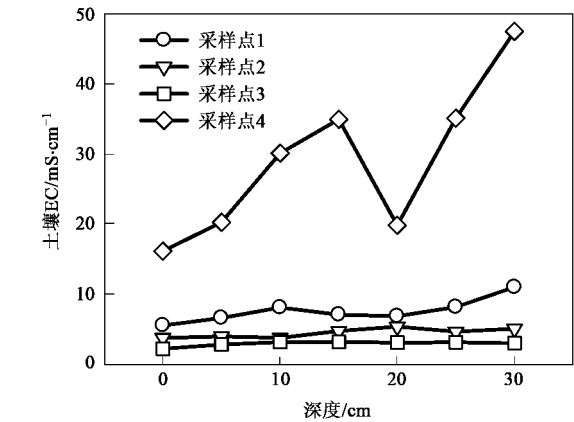


图 6 水浸洗盐后土壤电导率随深度的变化
Fig.6 Soil EC of the top soil along the depth after salt leaching

水浸洗盐前后从正常耕地、修复地块和对照地块采样测量土壤中的离子浓度,结果如表 3 所示. 从中可知,修复地块中 Na^+ 和 Cl^- 浓度分别从 $1\,642.5\text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ 和 $1\,301.2\text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ 下降到 $499.3\text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ 和 $433.8\text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$,去除率达 70% 和 67%,而对照地块中的去除率仅分别为 16% 和 12%. 其他离子也呈现与 Na^+ 和 Cl^- 相同的趋势.

别为 $7\,032$ 和 $1\,155\text{ kg}\cdot\text{hm}^{-2}$,分别为正常耕地的 72% 和 12%.

表 4 小麦发芽率以及产量结果¹⁾

Table 4 Summary of wheat germination ratio and grain yield results			
土壤类型	对照土壤	修复土壤	正常耕地
发芽率/%	26	87	91
小麦理论产量/ $\text{kg}\cdot\text{hm}^{-2}$	1 155	7 032	9 719
相对产量/%	12	72	100

1)结果均为 5 次取样平均值

3 结论

对于石油和盐混合污染耕地,石油烃的存在使得土壤表面疏水性提高而导致水浸洗盐效率降低,在土壤中加入麦秸可降低土壤疏水性而强化洗盐,麦秸层还可抑制毛细返盐现象.将该方法运用于面积为6 400 m²的油盐混合污染耕地的修复结果表明,在土壤耕作层和主体层之间构建麦秸层可显著提高水浸洗盐的效果,修复地块的小麦产量达到正常耕地的70%以上,表明其已恢复作物种植能力.在土壤耕作层和主体层之间构建麦秸层具有操作方便,可提高水浸洗盐和抑制毛细返盐的效果,在油区油盐混合物污染耕地的修复中具有很好的应用前景.

参考文献:

- [1] Keiffer C H, Ungar I A. Germination and establishment of halophytes on brine-affected soils [J]. *Journal of Applied Ecology*, 2002, **39** (3): 402-415.
- [2] McMillion L R. Hydrologic aspects of disposal of oil-field brines in Texas [J]. *Groundwater*, 1965, **4**: 36-42.
- [3] Kinghorn R R F. An Introduction to the Physics and Chemistry of Petroleum [M]. New York: John Wiley, 1983.
- [4] Murphy E C, Kehew A, Groenewold G, *et al.* Leachate generated by an oil-and-gas brine pond site in North Dakota [J]. *Ground Water*, 1988, **4**: 31-38.
- [5] Qadir M, Ghafoor A, Murtaza G. Amelioration strategies and saline soils: A review [J]. *Land Degrad Develop*, 2000, **11**(6): 501-521.
- [6] Oster J D, Willardson L S, Hoffman G J. Sprinkling and ponding techniques for reclaiming saline soils [J]. *Transactions of American Society of Agricultural Engineers*, 1972, **15**: 115-117.
- [7] Qadir M, Oster J D. Crop and irrigation management strategies for saline-sodic soils and waters aimed at environmentally sustainable agriculture[J]. *Science of the Total Environment*, 2004, **323**(1-3): 1-19.
- [8] Qadir M, Qureshi R H, Ahmad N. Horizontal flushing: a promising ameliorative technology for hard saline-sodic and sodic soils [J]. *Soil & Tillage Research*, 1998, **45**(1-2): 119-131.
- [9] Litvina M, Todoruk T R, Langford C H. Composition and Structure of Agents Responsible for Development of Water Repellency in Soils following Oil Contamination [J]. *Environ Sci Technol*, 2003, **37** (13): 2883-2888.
- [10] Mainwaring K A, Morley C P, Doerr S H, *et al.* Role of heavy polar organic compounds for water repellency of sandy soils[J]. *Environ Chem Lett*, 2004, **2**(1): 35-39.
- [11] Guo G, Araya K, Jia H, *et al.* Improvement of salt-affected Soils, Part 1: Interception of Capillarity [J]. *Biosystems Engineering*, 2000, **94**(1): 139-150.
- [12] Jia H, Zhang H, Araya K, *et al.* Improvement of salt-affected Soils, Part 2: Interception of Capillarity by Soil Sintering [J]. *Biosystems Engineering*, 2006, **94**(2): 263-273.
- [13] 乔海龙, 刘小京, 李伟强, 等. 秸秆深层覆盖对水分入渗及蒸发的影响[J]. *中国水土保持科学*, 2006, **4**(2): 34-38.
- [14] 乔海龙, 刘小京, 李伟强, 等. 秸秆深层覆盖对土壤水盐运移及小麦生长的影响[J]. *土壤通报*, 2006, **37**(5): 885 ~ 889.
- [15] 韩慧龙, 汤晶, 江皓, 等. 真菌-细菌修复石油污染土壤的协同作用机制研究[J]. *环境科学*, 2008, **29**(1): 189-195.
- [16] 韩慧龙, 陈镇, 杨健民, 等. 真菌-细菌协同修复石油污染土壤的场地试验[J]. *环境科学*, 2008, **29**(2): 454-461.
- [17] Buczko U, Bens O. Assessing Soil Hydrophobicity and Its Variability through the Soil Profile Using Two Different Methods [J]. *Soil Science Society of America Journal*, 2006, **70**(3): 718-726.
- [18] Buczko U, Bens O, Fischer H, *et al.* Water repellency in sandy luvisols under different forest transformation stages in northeast Germany [J]. *Geoderma*, 2002, **109**(1-2): 1-18.
- [19] Chen B L, Johnson E J, Chefetz B, *et al.* Aromatic Organic Contaminants by Plant Cuticular Materials: Role of Polarity and Accessibility [J]. *Environ Sci Technol*, 2005, **39**(16): 6138-6146.
- [20] Shechter M, Xing B S, Kopinke F D, *et al.* Competitive Sorption-Desorption Behavior of Triazine Herbicides with Plant Cuticular Fractions [J]. *J Agric Food Chem*, 2006, **54**: 7761-7768.
- [21] Huang L Y, Boving T B, Xing B S. Sorption of PAHs by Aspen Wood Fibers as Affected by Chemical Alterations [J]. *Environ Sci Technol*, 2006, **40**(10): 3279-3284.
- [22] 韩慧龙, 刘铮, 王福远, 等. 一种用于石油污染物降解的液体微生物制剂[P]. 中国专利: 200510130676, 2006-07-12.